

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-276966

(43) 公開日 平成5年(1993)10月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 2 P 17/02		8931-4B		
41/00	E	8931-4B		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-212881	(71) 出願人	000205638 大阪有機化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号
(22) 出願日	平成4年(1992)8月10日	(71) 出願人	000216162 天野製菓株式会社 愛知県名古屋市中区錦1丁目2番7号
(31) 優先権主張番号	特願平3-230050	(72) 発明者	大野 淳吉 大阪府枚方市香里ヶ丘9丁目7番地
(32) 優先日	平3(1991)9月10日	(72) 発明者	中村 薫 京都市上京区観三橋町583番地
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	赤石 良一 大阪府柏原市玉手町5丁目20番地
		(74) 代理人	弁理士 佐木 啓二 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学活性 α , β -エポキシカルボン酸およびそのエステルの製造法

(57) 【要約】

【目的】 光学活性な α , β -エポキシカルボン酸およびそのエステルの、簡便でかつ経済性にすぐれた製造法を提供することを目的とする。

【構成】 一般式 (I) :

【化4】



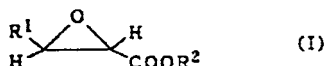
で示される α , β -エポキシカルボン酸エステルのエナンチオマー混合物 (ただし、 α , β -エポキシカルボン酸エステルが幾何異性体を有するばあいはトランス体またはシス体のいずれか一方のエナンチオマー混合物) に、水溶液もしくは緩衝液中、またはそれらのうちいずれか一方と有機溶媒との混合液中で、加水分解酵素を用いることにより立体選択的にエステルの加水分解を行ない、分離・精製することを特徴とする光学活性 α , β -エポキシカルボン酸およびそのエステルの製造法である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I) :

【化1】



〔式中、R¹ は水素原子、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルケニル基、芳香族基またはR⁰-C⁰- (式中、Rはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~18のアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~18のアルケニル基を表わす) で示されるエステル基を表わし、R² はハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルケニル基を表わす) で示されるα、β-エポキシカルボン酸エステルのエナンチオマー混合物 (ただし、α、β-エポキシカルボン酸エステルが幾何異性体を有するばあいにはトランス体またはシス体のいずれか一方のエナンチオマー混合物) に、水溶液もしくは緩衝液中、またはそれらのうちいずれか一方と有機溶媒との混合液中で、加水分解酵素を作用させることにより立体選択的にエステルの加水分解を行ない、分離・精製することと特徴とする光学活性α、β-エポキシカルボン酸およびそのエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学活性なα、β-エポキシカルボン酸およびそのエステルの製造法に関する。

【0002】 光学活性なα、β-エポキシカルボン酸およびそのエステルは医薬品および合成樹脂をはじめとする種々の有機化学製品の中間体もしくは製造原料として重要な化合物である。そのような医薬品および合成樹脂の例としては、たとえば、抗生物質であるオーデマンシンB [テトラヘドロン レターズ (Tetrahedron Lett.), 27 (44) 5397 (1986) 参照] や害虫、イボタムシの性フェロモン [プレタン ドラ ソシエ シミク ド フランス (Bull. Soc. Chim. Fr.), 130 (1989) 参照] および光学活性なトランス-2,3- エポキシコハク酸誘導体である催涙器用薬、たとえばNCO-700 (日本ケミファ (株) 製、フェーズI)、アロキシスタチン (エステル製、申請中) などがあげられる。

【0003】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】 従来、光学活性なα、β-エポキシカルボン酸を製造する方法としては、

①化学的に合成されたα、β-エポキシカルボン酸のラセミ体を光学活性アミンを用いて光学分割する方法 (特開昭60-13775号公報参照)、

2

②光学活性なβ-ヒドロキシα-アミノ酸であるトレオニンあるいはアロトレオニンに、ハロゲン化ニトロシルあるいは亜硝酸ナトリウムを反応させ、苛性アルカリでエポキシ化する方法 (特公昭40-21766号公報参照)、

③シャープレス酸化によりえた光学活性ヒドロキシメチルエチレンオキシドのルテニウム酸化 [テトラヘドロン レターズ (Tetrahedron Lett.), 31 (35), 5023 (1990) 参照] および

④微生物を用い、エナンチオ選択的還元によりえた光学活性β-ヒドロキシα-ケロルカルボン酸エステルを苛性カリまたはナトリウムエチラートでエポキシ化する方法 [ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティー (J. Am. Chem. Soc.), 104, 4458 (1982) およびテトラヘドロン レターズ, 27 (44), 5397 (1986) 参照] が知られている。

【0004】 しかしながら、①~④の方法は、光学活性な原料あるいは光学分割剤を必要とするため、それら光学活性体を手し、さらに反応条件や光学分割条件を選択することになり簡便な方法ではなく、経済的な方法でもなかった。

【0005】 さらに、

⑤β-不飽和カルボン酸エステルの微生物による酸化が報告されているが、光学活性体に関する記載はない (特開昭61-25492号公報参照)。

【0006】 ⑥シス体のコハク酸ジメチルエステルについてリパーゼによる不斉加水分解が報告されているが、用いられた酵素はブタ肝臓エステラーゼのみであり、立体選択性が低く、光学活性体として単離されているモノエステルの光学純度が低い (収率69%で31% e.e.) [ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (J. Org. Chem.) 52, 4565 (1987) 参照]。

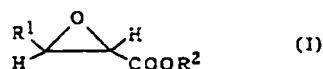
【0007】 本発明はかかる実情に鑑み、医薬品および合成樹脂をはじめとする種々の有機化学製品の中間体もしくは製造原料として重要な化合物である、光学活性なα、β-エポキシカルボン酸およびそのエステルの、簡便かつ経済性にすぐれた製造法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式 (I) :

【0009】

【化2】



【0010】 〔式中、R¹ は水素原子、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルキル基、直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルケニル基、芳香族基または R⁰-C⁰- (式中、Rはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~18のアルキル基またはハロゲン原子で置換

3

されていてもよい炭素数1~18のアルケニル基を表わす)で示されるエステル基を表わし、R²はハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい直鎖もしくは分岐鎖状の炭素数1~18のアルケニル基を表わす]で示されるα、β-エポキシカルボン酸エステルのエナンチオマー混合物(ただし、α、β-エポキシカルボン酸エステルが幾何異性体を有するばあいはトランス体またはシス体のいずれか一方のエナンチオマー混合物)に、水溶液もしくは緩衝液中、またはそれらのうちいずれか一方と有機溶媒との混合液中で、加水分解酵素を作用させることにより立体選択的にエステルの加水分解を行ない、分離・精製することを特徴とする光学活性α、β-エポキシカルボン酸およびそのエステルの製造法に関する。

【0011】

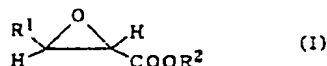
【実施例】本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、β-不飽和カルボン酸エステルの酸化により容易にえられるα、β-エポキシカルボン酸エステルのラセミ体を原料として、これに加水分解酵素を作用させることにより立体選択的にエステルの加水分解を行ない、分離・精製を行なうことによって、容易に効率よく光学活性α、β-エポキシカルボン酸およびそのエステルをえることができることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0012】つぎに、本発明の製造法について説明する。

【0013】本発明において光学活性α、β-エポキシカルボン酸およびそのエステルは、一般式(I)：

【0014】

【化3】



【0015】(式中、R¹およびR²は前記と同じ)で示されるα、β-エポキシカルボン酸エステルのエナンチオマー混合物(ただし、α、β-エポキシカルボン酸エステルが幾何異性体を有するばあいはトランス体またはシス体のいずれか一方のエナンチオマー混合物)を基質として、加水分解酵素を作用させることにより立体選択的にエステルの加水分解を行ない、これを分離・精製することによりえられる。

【0016】本発明において、R¹で表わされる置換基の例としては、水素原子のほか、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロベニル基、ブチル基、イソブチル基、トリクロルエチル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロベノキシカルボニル基、トリクロルエトキシカルボニル基などをあげることができる。また、R²で表わされ

4

る置換基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロベニル基、ブチル基、イソブチル基、トリクロルエチル基などをあげることができる。

【0017】一般式(I)で示されるα、β-エポキシカルボン酸エステルは、R¹が水素原子であるばあいはエナンチオマーを有し、R¹が水素原子以外のばあいはシス体、トランス体それぞれについてエナンチオマーを有する。本発明において用いられる基質は、R¹が水素原子であるばあいは一般式(I)で示される化合物のエナンチオマー混合物であり、R¹が水素原子以外のばあいは一般式(I)で示される化合物のシス体またはトランス体のいずれか一方であるエナンチオマー混合物である。すなわち、シス体、トランス体のいずれも用いる。本発明においてエナンチオマーの混合比率は、1対1すなわち、ラセミ体がその実用的価値の面で好ましいが、とくに限定されず、いかなる混合比率のエナンチオマー混合物をも用いる。

【0018】本発明で用いることのできる酵素としては、キャンディダ(Candida)属、シュードモナス(Pseudomonas)属、ペニシリウム(Penicillium)属、アスペルギルス(Aspergillus)属、クロモバクテリウム(Chromobacterium)属、ムコール(Nucor)属、リゾプス(Rhizopus)属、バチルス(Bacillus)属、アルカリゲネス(Alcaligenes)属、マイクロコッカス(Micrococcus)属、ジオトリクム(Geotrichum)属、フミコーラ(Humicola)属、エンテロバクター(Enterobacter)属、アルスロバクター(Arthrobacter)属、ブレババクテリウム(Brevibacterium)属、ミクロバクテリウム(Microbacterium)属、コリネバクテリウム(Corynebacterium)属、ラクトバシルス(Lactobacillus)属、トリコデルマ(Trichoderma)属、サッカロミセス(Saccharomyces)属、ロドトルラ(Rhodotorula)属、クリプトコッカス(Cryptococcus)属、トルロプシス(Tolulopsis)属、オーレオバシディウム(Aureobasidium)属、アクチノムコール(Actinomucor)属、ノカルディア(Nocardia)属、ストレプトミセス(Streptomyces)属、ハンゼスラ(Hansenula)属、アクロモバクター(Achromobacter)属に属する微生物の生産するリパーゼあるいは動物のすい臓において生産されるリパーゼでα、β-エポキシカルボン酸エステルのエナンチオマー混合物のエステル基を立体選択的に加水分解しうるものであればどのようなものでもよいが、立体選択性がすぐれたリパーゼという点で好適な例としては、シュードモナス・エスピー(Pseudomonas sp.)、キャンディダ・ルゴサ(Candida rugosa)、キャンディダ・シリンドラセア(Candida cylindracea)、アスペルギルス・ニガー(Aspergillus niger)、クロモバクテリウム・ビスコサム(Chromobacterium viscosum)、リゾプス・エスピー(Rhizopus sp.)由来のリパーゼおよびブタ肝臓エステラーゼなどがあげられる。これら酵素の市

販品としては、たとえば、シュードモナス・エスピー由来のリパーゼ「アマノ」PSおよびリパーゼ「アマノ」CES（天野製薬（株）製、商品名）、シュードモナス属由来のリパーゼ「アマノ」AK（天野製薬（株）製、商品名）、キャンディダ・ルゴサ由来のリパーゼ「アマノ」AY（天野製薬（株）製、商品名）、キャンディダ・シリンドラセア由来のリパーゼ タイプVII（シグマ社製、商品名）、ホルシン・バンクレアス由来のリパーゼ タイプII（シグマ社製、商品名）アスペルギルス・ニガー由来のリパーゼ「アマノ」A（天野製薬（株）製、商品名）、クロモバクテリウム・ビスコサム由来の「リパーゼ」（東洋醸造（株）製、商品名）、リゾーブス・エスピー由来のリパーゼ「アマノ」D（天野製薬（株）製、商品名）、ブタ肝臓エステラーゼであるPLE（アルドリッチ社製、商品名）などがあげられる。

【0019】これらの酵素は、それぞれ単独でも、あるいは、必要に応じて混合して用いることもできる。これらの酵素は、それらを生産する微生物を培養することによってえられるが、その使用形態は固体培養液そのまま、粗酵素、精製酵素としてまたは常法によりこれを固定化して用いるなど、いかなる形態でもよく、限定されるものではない。

【0020】立体選択的な加水分解反応は、基質となるエステルのエナンチオマー混合物および前記酵素を水もしくは緩衝液またはそれらのいずれか一方と有機溶媒との混合液中で攪拌することによって行なわれるが、緩衝液を用いることにより酵素の至適pH内で、酵素活性が保持されたまま反応が進行するため、前記酵素の使用量を減らすことができる。用いられる緩衝液としては、通常用いられるリン酸ナトリウム、リン酸カリウムのごとき無機酸塩の緩衝液、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムのごとき有機酸塩の緩衝液などであり、これを用いて、反応液のpHを使用する酵素の最適pHに合わせることが好ましい。また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液を用い、pHスタットを用いて反応液のpHをコントロールしても緩衝液を用いたばあいと同様の効果を与えることができる。また、用いられる有機溶媒は、一般式（I）で示される基質となるエステルを溶解し、エステラーゼ活性を有する酵素の酵素活性を阻害しないと

いう要件を満たす限り、とくに限定されない。このような有機溶媒としては具体的には、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどがあげられる。

【0021】反応温度は通常0～50℃であり、反応時間は一般的には1～20時間であるが、これに限定されることはない。

【0022】反応の経時および終点は、HPLCにより確認することができる。反応終了後、反応液に適当な有機溶媒、たとえば、ジクロロメタン、酢酸エチルなどを加え、抽出を行ない、蒸留あるいはカラムクロマトグラフィーなどの常法を適用することにより、光学活性 α 、 β -エポキシカルボン酸エステルを精製、取得することができる。分液後、水層中の酵素はエステラーゼ活性を有し、そのまま連続反応が可能であり、また水層を濃縮し、有機溶媒たとえばテトラヒドロフランで抽出すれば加水分解された α 、 β -エポキシカルボン酸を回収できる。

【0023】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はもとよりこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0024】実施例1

トランス-2,3-エポキシブタン酸 α -ブチルのラセミ体2.55g（0.0161モル）および0.2Nリン酸二水素カリウム-0.2N水酸化ナトリウム緩衝液（pH 7.0）50mlを表1に示すそれぞれのリパーゼ 0.250gとともに直径35mmのねじロサンプル管に取り、25℃で2時間攪拌した。反応終了後、反応液を50mlのジクロロメタンで3回抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させたのち、ジクロロメタンを減圧留去させ、えられた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液： α -ヘキサン/酢酸エチル=4：1）で精製し、(2R,3S)-(-)-トランス-2,3-エポキシブタン酸 α -ブチルをえた。

【0025】光学分割カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー（カラム：ダイセル化学工業、キラルセルOD、溶媒： α -ヘキサン/2-プロパノール=20：1）により光学純度を求めた。えられた化合物の収率、比旋光度、光学純度（%e.e.）は表1に示すとおりであった。

【0026】

【表1】

表 1

試 料	(2R, 3S) - (-) - トランス - 2,3-エポキシプロパン酸 n-ブチル		
	収 率 (%)	$[\alpha]_D^{25}$ (クロロホルム中、C=1.0)	光学純度 (% e.e.)
リパーゼ「アマノ」AK (天野製薬(株)製)	34	- 11	95.6
リパーゼ「アマノ」PS (天野製薬(株)製)	40	- 10	92.4
リパーゼ「アマノ」A (天野製薬(株)製)	38	- 10	91.3
リパーゼ「アマノ」D (天野製薬(株)製)	36	- 9	90.1
リパーゼ タイプ II (シグマ社製)	30	- 9	90.2
リパーゼ タイプ VII (シグマ社製)	28	- 10	92.2
P L E (アルドリッチ社製)	31	- 11	93.5

【0027】また、えられた化合物の沸点、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよびIRスペクトルデータを以下に示す。

【0028】沸点：86~87°C (2.7 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3 中、 δ 値 (ppm)) : 0.93(t, 3H), 1.39(m, 2H), 1.62(m, 2H), 3.17(d, 1H), 3.21(qd, 2H), 4.16(td, 2H)

IR (neat, cm^{-1}) : 2955, 2720, 1744, 1460, 1426, 1332, 1284, 1249, 1195, 1146, 1059, 1032, 862, 780, 725

実施例 2

2,3-エポキシプロパン酸 n-ブチルのラセミ体 2.32 g

(0.0161モル)、0.2Mリン酸二水素カリウム-0.2N水酸化ナトリウム緩衝液 (pH 7.0) 50mlおよびアセトニトリル 10mlを表2に示すそれぞれのリパーゼ 0.250 gとともに直径35mmのねじロサンプル管に取り、25°Cで15時間攪拌した。反応終了後の処理を実施例1と同様に行ない、(R)-(+)-2,3-エポキシプロパン酸 n-ブチルをえた。えられた化合物の収率、比旋光度、光学純度 (% e.e.) は表2に示すとおりであった。

【0029】

【表2】

表 2

酵 素	(R)-(+)-2,3-エポキシ-プロパン酸 n-ブチル		
	収 率 (%)	$[\alpha]_D^{25}$ (クロロホルム中、C=1.0)	光学純度 (% e.e.)
リパーゼ「アマノ」AK (天野製薬(株)製)	36	+ 23	96.8
リパーゼ「アマノ」PS (天野製薬(株)製)	34	+ 22	91.7
P L E (アルドリッチ社製)	28	+ 22	92.3

【0030】また、えられた化合物の沸点、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよびIRスペクトルデータを以下に示す。

【0031】沸点: 58°C (5 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3 中、 δ 値 (ppm)) : 0.93(t, 3H), 1.38(td, 2H), 1.63(m, 2H), 2.94(dd, 2H), 3.42(dd, 1H), 4.18(td, 2H)

IR (neat, cm^{-1}) : 2955, 2720, 1743, 1458, 1405, 1375, 1287, 1251, 1199, 1144, 1076, 1058, 1027, 749

実施例 3

2,3-エポキシ-プロパン酸メチルのラセミ体1.64g (0. *

表

*0161mol)、0.2Mリン酸二水素カリウム-0.2N水酸化ナトリウム緩衝液 (pH 7.0) 50mlおよびアセトニトリル10 mlを表3に示すそれぞれのリパーゼ 0.250gとともに直径35mmのねじロサンプル管に取り、25°Cで13時間攪拌した。反応終了後の処理を実施例1と同様に行ない、(R)-(+)-2,3-エポキシ-プロパン酸メチルをえた。えられた化合物の収率、比旋光度、光学純度(%e.e.)は表3に示すとおりであった。

【0032】

【表3】

3

酵 素	(R)-(+)-2,3-エポキシ-プロパン酸メチル		
	収 率 (%)	$[\alpha]_D^{25}$ (クロロホルム中、C=1.0)	光学純度 (% e.e.)
リパーゼ「アマノ」AK (天野製薬(株)製)	34	+ 20	94.6
リパーゼ「アマノ」PS (天野製薬(株)製)	33	+ 21	95.8

【0033】実施例 4

2,3-エポキシ-プロパン酸エチルのラセミ体1.87g (0.0161mol)、0.2Mリン酸二水素カリウム-0.2N水酸化ナトリウム緩衝液 (pH 7.0) 50mlおよびアセトニトリル10 mlを表4に示すそれぞれのリパーゼ 0.250gとともに直径35mmのねじロサンプル管に取り、25°Cで13時間攪拌し

た。反応終了後の処理を実施例1と同様に行ない、(R)-(+)-2,3-エポキシ-プロパン酸ジエチルをえた。えられた化合物の収率、比旋光度、光学純度(%e.e.)は表4に示すとおりであった。

【0034】

【表4】

表 4

酵 素	(R) - (+) - 2,3-エポキシ-プロパン酸エチル		
	収 率 (%)	$[\alpha]_D^{26}$ (クロロホルム中、C=1.0)	光学純度 (% e.e.)
リパーゼ「アマノ」AK (天野製薬(株)製)	38	- 23	97.1
リパーゼ「アマノ」PS (天野製薬(株)製)	35	+ 23	97.3

【0035】実施例5

トランス-2,3-エポキシ-ヘキサン酸ブチル3.00g (0.0161モル) を用いて実施例1と同様の操作を行ない(2R, 3S)-(-)-2,3-エポキシ-ヘキサン酸ブチルをえた。えら*

*れた化合物の収率、比旋光度、光学純度(%e.e.)は表5に示すとおりであった。

【0036】

【表5】

表 5

酵 素	(2R, 3S) - (-) - 2,3-エポキシ-ヘキサン酸ブチル		
	収 率 (%)	$[\alpha]_D^{23}$ (クロロホルム中、C=1.0)	光学純度 (% e.e.)
リパーゼ「アマノ」AK (天野製薬(株)製)	36	- 20.6	97.7
リパーゼ「アマノ」PS (天野製薬(株)製)	35	- 20.7	97.8
リパーゼ タイプ II (PLE) (シグマ社製)	27	- 20.5	97.6

【0037】実施例6

トランス-2,3-エポキシ-コハク酸ジエチル3.03g (0.0161モル) を用いて実施例1と同様の操作を行ない(2R, 3R)-(-)-または(2S, 3S)-(+)-エポキシ-コハク酸ジエチルをえた。えられた化合物の絶対配置は、反応に用いる

酵素で異なり、その収率、比旋光度、光学純度(%e.e.)は表6に示すとおりであった。

【0038】

【表6】

表 6

群 集	2,3-エポキシコハク酸ジエチル		
	絶対配置と 収率 (%)	$[\alpha]_D^{24}$ (クロロホルム中、C=2)	光学純度 (% e.e.)
リパーゼ「アマノ」AY (天野製薬(株)製)	(2R,3R) 体 32	-110.9	97.7
リパーゼ「アマノ」AK (天野製薬(株)製)	(2S,3S) 体 13	+75.0	66.1
リパーゼ「アマノ」CES (天野製薬(株)製)	(2S,3S) 体 1.1	+68.3	60.2
リパーゼ タイプ II (PLE) (シグマ社製)	(2S,3S) 体 1.0	+28.6	25.2

【0039】

【発明の効果】本発明の光学活性 α 、 β -エポキシカルボン酸エステルは医薬品、合成樹脂をはじめとする種

々の有機化学製品の中間体もしくは製造原料として重要な化合物であり、また本発明の製法によれば、該光学活性化合物を容易にかつ経済的に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 北川 大佳夫
大阪府富田林市富美ヶ丘14丁目18番地101号

(72)発明者 井土 貞人
大阪府城東区永田4丁目1番地31号